

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147682

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 29/10

C 0 8 L 29/10

C 0 8 K 5/02

C 0 8 K 5/02

5/06

5/06

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平8-306621

(22) 出願日

平成8年(1996)11月18日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 江川 達哉

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 山崎 広隆

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 最上 憲二

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 永尾 智

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍装置及び冷媒圧縮機

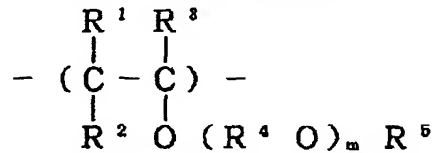
(57) 【要約】

【課題】 冷媒として、特に、環境汚染で問題となっているクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用い、かつそれとの相溶性が良い上、潤滑性能に優れる潤滑油を用いた冷凍装置を提供すること。

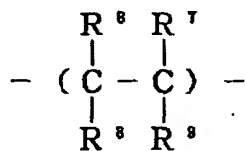
【解決手段】 少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器から構成される冷凍サイクルからなるとともに、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系、好ましくはハイドロフルオロカーボン系冷媒と、ポリビニルエーテル系化合物を主成分として含有する温度40℃における動粘度が2～200mm<sup>2</sup>/秒の潤滑油とを有してなる冷凍装置である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機溝及び蒸発器から構成される冷凍サイクルからなるとともに、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒と、ポリビニルエーテル系化合物を\*

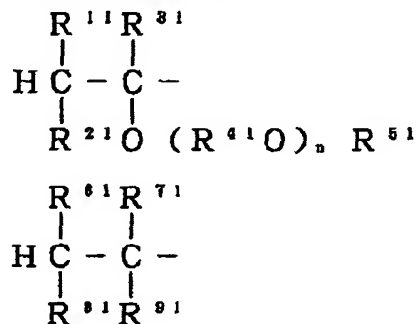


〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっても異なってもよく、R<sup>4</sup>は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R<sup>5</sup>は炭素数1～20の炭化水素基、mはその平均値が0～10の数を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、またR<sup>4</sup>Oが複数ある場合には、複数のR<sup>4</sup>O ※



〔式中、R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっても異なってもよく、またR<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。〕で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものである請求項1記載の冷凍装置。

【請求項4】 ポリビニルエーテル系化合物が、(A)一般式(I)で表される構成単位を有する重合体、及び(B) (a)一般式(I)で表される構成単位と (b) ★



〔式中、R<sup>11</sup>、R<sup>21</sup>及びR<sup>31</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、R<sup>11</sup>、R<sup>21</sup>及びR<sup>31</sup>はたがいにも異なっても異なってもよく、R<sup>61</sup>、R<sup>71</sup>、R<sup>81</sup>及びR<sup>91</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、R<sup>61</sup>、R<sup>71</sup>、R<sup>81</sup>及びR<sup>91</sup>はたがいにも異なっても異なってもよい。R<sup>41</sup>は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエー

\* 主成分として含有する温度40℃における動粘度が2～200mm<sup>2</sup>/秒の潤滑油とを有してなる冷凍装置。

【請求項2】 ポリビニルエーテル系化合物が、一般式(I)

【化1】

... (I)

※は同一でも異なってもよい。〕で表される構成単位を有する重合体からなるものである請求項1記載の冷凍装置。

【請求項3】 ポリビニルエーテル系化合物が、(a)一般式(I)で表される構成単位と、(b)一般式(I)

【化2】

... (II)

★一般式(II)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなる混合物である請求項1記載の冷凍装置。

【請求項5】 ポリビニルエーテル系化合物の炭素/酸素モル比が4.2～7.0である請求項2、3又は4記載の冷凍装置。

【請求項6】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が一般式(III)又は(IV)

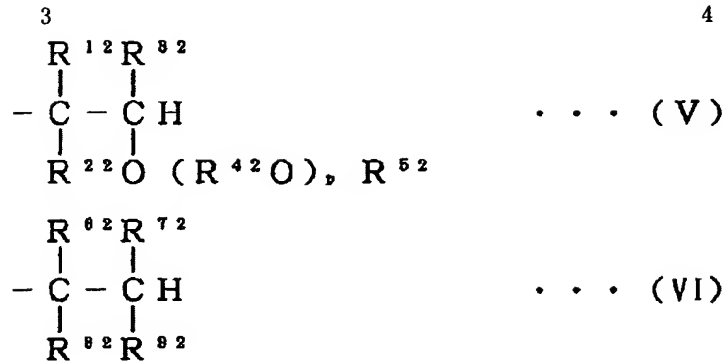
【化3】

... (III)

... (IV)

☆テル結合酸素含有炭化水素基、R<sup>51</sup>は炭素数1～20の炭化水素基、nはその平均値が0～10の数を示し、R<sup>41</sup>Oが複数ある場合には、複数のR<sup>41</sup>Oは同一でも異なってもよい。〕で表され、かつ残りの末端が一般式(V)又は(VI)

【化4】



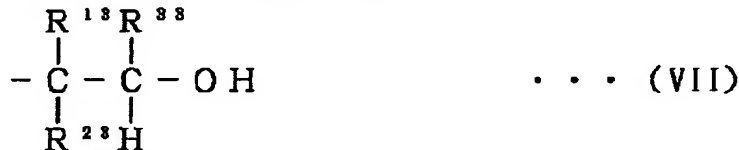
(式中、 $R^{12}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{32}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{12}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{32}$ はたがい同一でも異なっているもよく、 $R^{62}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{82}$ 及び $R^{92}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{62}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{82}$ 及び $R^{92}$ はたがい同一でも異なっているもよい。 $R^{42}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{52}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $p$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{42}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{42}O$ は同一でも異なるもよい。)\* 20

\* についてもよい。) で表される構造を有するものである請求項2、3又は4記載の冷凍装置。

【請求項7】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が一般式 (III) で表され、かつ残りの末端が一般式 (V) で表される構造を有するものである請求項2記載の冷凍装置。

【請求項8】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が一般式 (III) 又は (IV) で表され、かつ残りの末端が一般式 (VII) で表される構造を有するものである請求項2記載の冷凍装置。

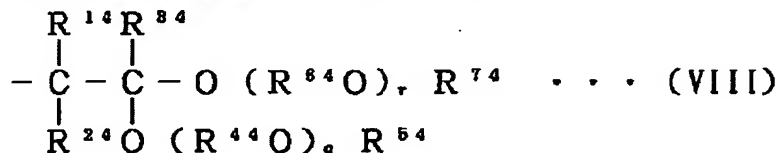
【化5】



(式中、 $R^{13}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{33}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがい同一でも異なっているもよい。) で表される構造を有するものである請求項2、3又は4記載の冷凍装置。 ※

※ 【請求項9】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が一般式 (III) で表され、かつ残りの末端が一般式 (VIII) で表される構造を有するものである請求項2記載の冷凍装置。

【化6】



(式中、 $R^{14}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{34}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがい同一であっても異なっているもよく、 $R^{44}$ 及び $R^{54}$ はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を示し、それらはたがい同一であっても異なっているもよく、 $R^{64}$ 及び $R^{74}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらはたがい同一であっても異なっているもよく、 $q$ 及び $r$ はそれぞれその平均値が0～10の数を示し、それらはたがい同一であっても異なっているもよく、また複数の $R^{44}O$ がある場合には複数の $R^{44}O$ は同一であっても異なっているもよいし、複数の $R^{54}O$ がある場合には複数の $R^{54}O$ は同一であっても異なっているもよい。) で表される構造を有するものである請求項2記載の冷凍装置。

【請求項10】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が一般式 (III) で表され、かつ残りの末端が

オレフィン性不飽和結合を有するものである請求項2記載の冷凍装置。

【請求項11】 一般式 (I) における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子、 $m$ が0～4、 $R^4$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^5$ が炭素数1～20の炭化水素基である請求項6～10のいずれかに記載の冷凍装置。

【請求項12】 冷媒がハイドロフルオロカーボン系冷媒であり、かつ、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペンタフルオロエタン及び1, 1, 1-トリフルオロエタンの中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の冷凍装置。

【請求項13】 冷媒サイクルが、さらに乾燥器を有するものである請求項1記載の冷凍装置。

【請求項14】 乾燥器が、細孔径3.5 Å以下のゼオライトからなる乾燥剤を充填してなるものである請求項1

3 記載の冷凍装置。

【請求項15】 圧縮機と電動機とが一つのカバーの中に覆われた内部高圧形密閉式圧縮機であって、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒と、ポリビニルエーテル系化合物を主成分として含有する温度40℃における動粘度が2～200mm<sup>2</sup>/秒の潤滑油とを有してなる冷媒圧縮機。

【請求項16】 圧縮機と電動機とが一つのカバーの中に覆われた内部低圧形密閉式圧縮機であって、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素又はアンモニア系冷媒と、ポリビニルエーテル系化合物を主成分として含有する温度40℃における動粘度が2～200mm<sup>2</sup>/秒の潤滑油とを有してなる冷媒圧縮機。

【請求項17】 電動機の固定子の巻線が、芯線をガラス転移温度130℃以上のエナメルで被覆したものである請求項15又は16記載の冷媒圧縮機。

【請求項18】 電動機の固定子のエナメル線をガラス転移温度50℃以上のワニスで固定したものである請求項15又は16記載の冷媒圧縮機。

【請求項19】 エナメル被覆が、ポリエステルイミド、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミドよりなる群から選ばれた少なくとも一種の絶縁層からなる請求項17記載の冷媒圧縮機。

【請求項20】 電動機の絶縁フィルムが、ガラス転移温度60℃以上の結晶性プラスチックフィルムからなる請求項15又は16記載の冷媒圧縮機。

【請求項21】 電動機の絶縁フィルムが、ガラス転移温度60℃以上の結晶性プラスチックフィルムであって、フィルム内のオリゴマー量が5重量%以下のものである請求項20記載の冷媒圧縮機。

【請求項22】 結晶性プラスチックフィルムが、ポリエーテルニトリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド及びポリイミドよりなる群から選ばれた少なくとも一種の絶縁フィルムである請求項20又は21記載の冷媒圧縮機。

【請求項23】 圧縮機内部に防振用ゴム材を配設してなる請求項15又は16記載の冷媒圧縮機。

【請求項24】 防振用ゴム材が、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、シリコンゴム及びフッ素ゴムよりなる群から選ばれた少なくとも一種のゴムであって、ゴム膨潤率が10重量%以下のものである請求項23記載の冷媒圧縮機。

【請求項25】 圧縮機内部に配設された有機材料の引張強度低下率が20%以下のものである請求項15又は16記載の冷媒圧縮機。

【請求項26】 圧縮機内のガスケットの膨潤率が20%以下のものである請求項15又は16記載の冷媒圧縮機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍装置及び冷媒圧縮機に関し、さらに詳しくは、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用い、かつそれとの相溶性がよい上、潤滑性能に優れるポリビニルエーテル系潤滑油を用いた冷凍装置及びこの冷凍装置に使用される冷媒圧縮機に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機においては、装置の種類にもよるが、一般に、圧縮機内では高温、冷却器内では低温となるので、冷媒と潤滑油は低温から高温まで幅広い温度範囲内で相分離することなく、この系内を循環することが必要である。一般に、冷媒と潤滑油とは低温側と高温側に相分離する領域を有し、そして、低温側の分離領域の最高温度としては-10℃以下が好ましく、特に-20℃以下が好ましい。一方、高温側の分離領域の最低温度としては30℃以上が好ましく、特に40℃以上が好ましい。もし、冷凍機の運転中に相分離が生じると、装置の寿命や効率に著しい悪影響を及ぼす。例えば、圧縮機部分で冷媒と潤滑油の相分離が生じると、可動部が潤滑不良となって、焼き付きなどを起こして装置の寿命を著しく短くし、一方蒸発器内で相分離が生じると、粘度の高い潤滑油が存在するため熱交換の効率低下をもたらす。

【0003】また、冷凍機用潤滑油は、冷凍機の可動部分を潤滑する目的で用いられることから、潤滑性能も当然重要となる。特に、圧縮機内は高温となるため、潤滑に必要な油膜を保持できる粘度が重要となる。必要とされる粘度は使用する圧縮機の種類、使用条件により異なるが、通常、冷媒と混合する前の潤滑油の粘度（動粘度）は、40℃で2～200mm<sup>2</sup>/秒が好ましく、特に5～100mm<sup>2</sup>/秒が好ましい。これより粘度が低いと油膜が薄くなり潤滑不良を起こしやすく、高いと熱交換の効率が低下する。また、電気冷蔵庫、空気調整器においては、電動機（モーター）と圧縮機（コンプレッサー）とが一体となっているため、その潤滑油には高い電気絶縁性が要求される。一般的には、80℃での体積固有抵抗が10<sup>12</sup>Ω・cm以上が要求され、これより低

いと漏電の恐れがある。さらに、潤滑油には高い安定性が要求される。例えば、加水分解などで有機酸を生じるとその量にもよるが、装置の腐食や摩耗を起しやすくなる。

【0004】従来、圧縮型冷凍機、特に空気調整器の冷媒としては、クロロジフルオロメタン（以下、R22と称する。）やクロロジフルオロメタンとクロロペンタフルオロエタンの重量比48.8：51.2の混合物（以下、R502と称する。）が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、R22やR502は、オゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン；ジフルオロメタン；ペンタフルオロエタン；1, 1, 1-トリフルオロエタン（以下、それぞれR134a, R32, R125, R143aと称する。）に代表されるハイドロフルオロカーボンが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン、特にR134a, R32, R125, R143aはオゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。しかしながら、前記ハイドロフルオロカーボンを単独で使用する場合には問題があり、例えば「エネルギー・資源」第16巻、第5号、第474ページには、(1) R22の代替としてR134aを空調機器に適應する場合、運転圧力が低く、R22に比べて能力が約40%、効率は約5%低下する、

(2) R32はR22に比べて効率は良いが、運転圧力が高く、微燃性である、(3) R125は不燃性であるが、臨界圧力が低く効率が低くなるなどが報告されている。また、R143aはR32と同様に可燃性の問題がある。

【0005】圧縮型冷凍機用冷媒としては、現状の冷凍装置の変更なしに使用できることが望ましいが、上記問題により、実際は前記したハイドロフルオロカーボンを混合した冷媒を使用すべきである。すなわち、現行のR22, R502冷媒を代替するためには、効率の面から、可燃性であるR32, R143aを使用し、冷媒全体として不燃性をもたせるため、R125, R134aを前者に混合することが望ましい。The International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1994, 166 頁) には、R32/R134a混合物の場合、R32の含有量が56重量%以上では可燃性であることが示されている。冷媒組成により一概に規定はできないが、不燃性の面から、R125やR134aなどの不燃性ハイドロフルオロカーボンを45重量%以上含む冷媒が好ましいといえる。

【0006】一方、冷媒は、冷凍システム内において様々な条件下で使用されるため、混合するハイドロフルオロカーボンの組成が、冷凍システム内各所において大き

く異なることは好ましくない。冷凍システム内では、冷媒は気体、液体の両方の状態をとるため、混合するハイドロフルオロカーボン同士の沸点が大きく異なる場合には、混合冷媒の組成は、上記理由により冷凍システム内各所において、大きく異なる可能性がある。R32, R143a, R125及びR134aの沸点は、それぞれ-51.7℃, -47.4℃, -48.5℃及び-26.3℃であり、ハイドロフルオロカーボン混合冷媒系にR134aを使用する場合には、この点で注意が必要である。したがって、R125使用混合冷媒においては、その含有量は20～80重量%、特に40～70重量%であることが好ましい。含有量が20重量%未満では不燃性をもたせるために、さらにR134aなどの沸点の大きく異なる冷媒を多量に必要とし、上記理由から好ましくない。また、R125の含有量が80重量%を超えると効率が低下するため好ましくない。

【0007】これらの点から、これまでのR22冷媒に対する代替としては、R32とR125とR134aとの重量比23：25：52の混合物（以下、R407Cと称する。）、R32とR125との重量比50：50の混合物（以下、R410Aと称する。）、R32とR125との重量比45：55の混合物（以下、R410Bと称する。）が好ましく、一方、R502冷媒に対する代替としては、R125とR143aとR134aとの重量比44：52：4の混合物（以下、R404Aと称する。）やR125とR143aとの重量比50：50の混合物（以下、R507と称する。）が好ましい。また、これらの混合冷媒は、冷媒を装置に充填する際や、装置からの冷媒漏れの際に、冷媒組成変化が小さい点からも好適である。

【0008】一方、これまで冷媒として、R22やR502などが使用されてきた圧縮型冷凍機に、それらの代替として前記のR404A, R410A, R410B, R507などが採用されると、潤滑油としては、当然のことながら、これらのハイドロフルオロカーボン混合冷媒との相溶性に優れ、かつ前記の要求性能、すなわち体積固有抵抗が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  (80℃) 以上であり、かつ安定性及び潤滑性能に優れるものが要求される。しかしながら、従来のR22やR502などと共に用いられてきた潤滑油は、R404A, R410A, R410B, R507などのハイドロフルオロカーボン混合冷媒との相溶性が良好でないため、これらの混合冷媒に適した新しい潤滑油が必要となる。この場合、特にR22やR502などの代替に際し、装置の構造をほとんど変化させないことが要望されており、潤滑油の変更に際し、現装置の構造を大きく変化させることは望ましいことではない。

【0009】これらのハイドロフルオロカーボン混合冷媒と相溶性を有する潤滑油としては、ポリアルキレングリコール系、ポリオールエステル系及びカーボネート系

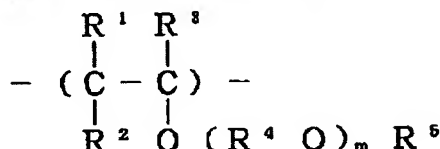
が知られているが、ポリアルキレングリコール系は体積固有抵抗が低く、またポリオールエステル系及びカーボネート系は加水分解しやすく、安定性の問題がある。したがって、前記ハイドロフルオロカーボン混合冷媒に対して相溶性を有するとともに、体積固有抵抗が高く、かつ安定性及び潤滑性能に優れる潤滑油が望まれていた。

#### 【0010】

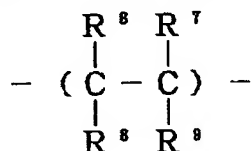
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用い、かつそれとの相溶性がよい上、体積固有抵抗が高く、安定性及び潤滑性能に優れる潤滑油を用いた冷媒装置、及びこの冷媒装置の冷凍サイクルを形成するに適した冷媒圧縮機を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、潤滑油として、特定の構成単位を有する単独重合体や共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物を主成分とする所定の粘度を有するものを用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器、さらに必要に\*



【0015】〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $\text{R}^4$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $\text{R}^5$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $m$ はその平均値が0～10の数を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ ※



【0017】〔式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、また $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。〕で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物

\* 応じて乾燥器から構成される冷凍サイクルからなるとともに、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒と、ポリビニルエーテル系化合物を主成分として含有する温度40℃における動粘度が2～200mm<sup>2</sup>/秒の潤滑油とを有してなる冷凍装置を提供するものである。

【0012】また、本発明は、圧縮機と電動機とが一つのカバーの中に覆われた内部高圧形又は内部低圧形閉閉式圧縮機であって、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒と、ポリビニルエーテル系化合物を主成分として含有する温度40℃における動粘度が2～200mm<sup>2</sup>/秒の潤滑油とを有してなる冷媒圧縮機をも提供するものである。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の冷凍装置及び冷媒圧縮機においては、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくはハイドロフルオロカーボン系のものが用いられる。一方、潤滑油としては、ポリビニルエーテル系化合物を主成分とするものが用いられる。上記ポリビニルエーテル系化合物としては、一般式(I)

#### 【0014】

#### 【化7】



※異なってもよく、また $\text{R}^4\text{O}$ が複数ある場合には、複数の $\text{R}^4\text{O}$ は同一でも異なってもよい。〕で表される構成単位を有する重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(1)、(a)一般式(I)で表される構成単位と、(b)一般式(II)

#### 【0016】

#### 【化8】



(2)、及び(A)上記ポリビニルエーテル系化合物(1)と(B)ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物(3)が好ましく用いられる。前記ポリビニルエーテル系化合物(1)は、一般式(I)で表される構成単位を有する重合体からなるものであって、該一般式(I)におけるR

<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> はそれぞれ水素原子又は炭素数 1~8 の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているてもよい。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ヘキシル基、各種シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。なお、これらの R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> としては、水素原子あるいは炭素数 5 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、水素原子あるいは炭素数 3 以下の脂肪族炭化水素基がより好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0018】一方、一般式 (I) 中の R<sup>4</sup> は、炭素数 1~10 の二価の炭化水素基又は炭素数 2~20 の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数 1~10 の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1, 2-プロピレン基；2-フェニル-1, 2-プロピレン基；1, 3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に 2 個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。これらの中で炭素数 2 から 4 の脂肪族基が特に好ましい。

【0019】また、炭素数 2~20 の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1, 1-ビスメトキシメチルエチレン基；1, 2-ビスメトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基；

(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基などを好ましく挙げることができる。なお、一般式 (I) における m は R<sup>4</sup> O の繰り返し数を示し、その平均値が 0~10、好ましくは 0~5 の範囲の数である。R<sup>4</sup> O が複数ある場合には、複数の R<sup>4</sup> O は同一でも異なっていて

もよい。さらに、一般式 (I) における R<sup>5</sup> は炭素数 1~20 の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを示す。なお、該 R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup> は構成単位毎に同一であっても異なっているてもよい。

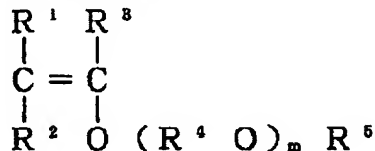
【0020】このポリビニルエーテル系化合物 (1) は、上記一般式 (I) で表される構成単位を有するものであるが、その繰り返し数 (すなわち重合度) は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよいが、通常は温度 40℃における動粘度が 2~200 mm<sup>2</sup>/秒になるように選ばれる。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が 4.2~7.0 の範囲にあるのが好ましい。このモル比が 4.2 未満では、吸湿性が高くなるおそれがあるし、7.0 を超えると、フロン系冷媒との相溶性が低下する傾向がみられる。また、ポリビニルエーテル系化合物 (2) は、(a) 上記一般式 (I) で表される構成単位と (b) 前記一般式 (II) で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであって、該一般式 (II) において、R<sup>6</sup>~R<sup>9</sup> は、それぞれ水素原子又は炭素数 1~20 の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているてもよい。ここで、炭素数 1~20 の炭化水素基としては、上記一般式 (I) における R<sup>5</sup> の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。なお、R<sup>6</sup>~R<sup>9</sup> は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているてもよい。

【0021】該一般式 (I) で表される構成単位と一般式 (II) で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物 (2) の重合度は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよいが、通常は温度 40℃における動粘度が 2~200 mm<sup>2</sup>/秒になるように選ばれる。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が 4.2~7.0 の範囲にあるのが好ましい。このモル比が 4.2 未満では、吸湿性が高くなるおそれがあるし、7.0 を超えると、フロン系冷媒との相溶性が低下する傾向がみられる。さらに、ポリビニルエーテル系化合物 (3) は、

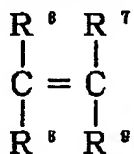


13

(A) 上記ポリビニルエーテル系化合物(1)と(B) 上記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるものであって、その混合割合については特に制限はない。上記ポリビニルエーテル系化合物(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭\*



【0023】〔式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ 及び $m$ は、前記と同じである。〕で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1), (2)に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル- $n$ -プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル- $n$ -ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル- $sec$ -ブチルエーテル；ビニル- $tert$ -ブチルエーテル；ビニル- $n$ -ペンチルエーテル；ビニル- $n$ -ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエチルエーテル；ビニル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1, 4-ジメチル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1, 4, 7-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2, 6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル；ビニル-2, 6, 9-トリオキサ-4-デシルエーテル；1-メトキシプロペン；1-エトキシプロペン；1- $n$ -プロポキシプロペン；1-イソプロポキシプロペン；1- $n$ -ブトキシプロペン；1-イソブトキシプロペン；1- $sec$ -ブトキシプロペン；1- $tert$ -ブトキシプロペン；2-メトキシプロペン；2-エトキシプロペン；2- $n$ -※



【0026】〔式中、 $R^6 \sim R^9$ は、前記と同じである。〕で表されるものであり、該モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換スチレンなどが挙げられる。★

14

\* 化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いることのできるビニルエーテル系モノマーは、一般式 (IX) 【0022】 【化9】



※プロポキシプロペン；2-イソプロポキシプロペン；2- $n$ -ブトキシプロペン；2-イソブトキシプロペン；2- $sec$ -ブトキシプロペン；2- $tert$ -ブトキシプロペン；1-メトキシ-1-ブテン；1-エトキシ-1-ブテン；1- $n$ -プロポキシ-1-ブテン；1-イソプロポキシ-1-ブテン；1- $n$ -ブトキシ-1-ブテン；1-イソブトキシ-1-ブテン；1- $sec$ -ブトキシ-1-ブテン；1- $tert$ -ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-1-ブテン；2-エトキシ-1-ブテン；2- $n$ -プロポキシ-1-ブテン；2-イソプロポキシ-1-ブテン；2- $n$ -ブトキシ-1-ブテン；2-イソブトキシ-1-ブテン；2- $sec$ -ブトキシ-1-ブテン；2- $tert$ -ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-2-ブテン；2-エトキシ-2-ブテン；2- $n$ -プロポキシ-2-ブテン；2-イソプロポキシ-2-ブテン；2- $n$ -ブトキシ-2-ブテン；2-イソブトキシ-2-ブテン；2- $sec$ -ブトキシ-2-ブテン；2- $tert$ -ブトキシ-2-ブテンなどが挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

【0024】また、オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、一般式 (X)

【0025】

【化10】

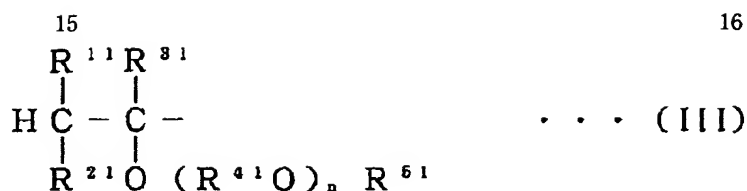


★【0027】本発明における潤滑油に主成分として用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式 (III) 又は (IV)

【0028】

【化11】



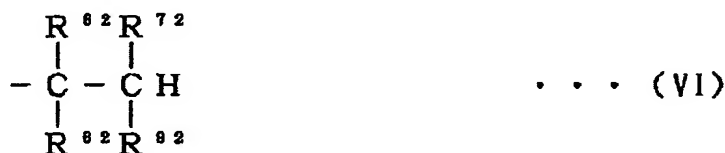
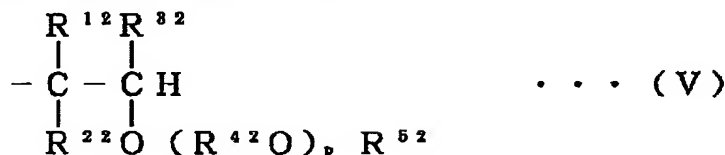


【0029】〔式中、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{31}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{31}$ はたがいにより異なってもよく、 $R^{61}$ 、 $R^{71}$ 、 $R^{81}$ 及び $R^{91}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{61}$ 、 $R^{71}$ 、 $R^{81}$ 及び $R^{91}$ はたがいにより異なってもよい。 $R^{41}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20\*

\*の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{51}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $n$ はその平均値が0～10の数値を示し、 $R^{41}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{41}O$ は同一でも異なってもよい。〕で表され、かつ残りの末端が一般式(V)又は(VI)

【0030】

【化12】



【0031】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{32}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{12}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{32}$ はたがいにより異なってもよく、 $R^{62}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{82}$ 及び $R^{92}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{62}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{82}$ 及び $R^{92}$ はたがいにより異なってもよい。 $R^{42}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{52}$ は炭素 ※

※炭素数1～20の炭化水素基、 $p$ はその平均値が0～10の数値を示し、 $R^{42}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{42}O$ は同一でも異なってもよい。〕で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(III)又は(IV)で表され、かつ残りの末端が一般式(VII)

【0032】

【化13】

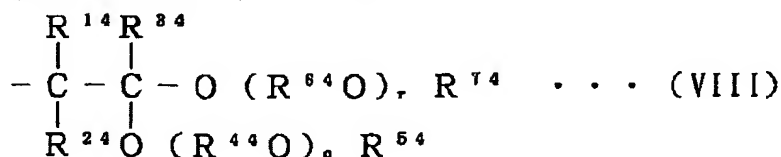


【0033】〔式中、 $R^{13}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{33}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。〕で表される構造を有するものが好ましい。さらに、一般式(I)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つ★

★の末端が一般式(III)で表され、かつ残りの末端が一般式(VIII)

【0034】

【化14】



【0035】(式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっているもよく、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっているもよく、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっているもよく、 $q$ 及び $r$ はそれぞれその平均値が0～10の数値を示し、それらはたがいに同一であっても異なっているもよく、また複数の $R^{18}O$ がある場合には複数の $R^{18}O$ は同一であっても異なっているもよいし、複数の $R^{19}O$ がある場合には複数の $R^{19}O$ は同一であっても異なっているもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が一般式(III)で表され、かつ残りの末端がオレフィン性不飽和結合を有するものが好ましく挙げられる。

【0036】このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明における潤滑油の主成分として好適である。

(1) その一つの末端が一般式(III)又は(IV)で表され、かつ残りの末端が一般式(V)又は(VI)で表される構造を有し、一般式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子、 $m$ が0～4の数、 $R^4$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^5$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式(I)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(III)で表され、かつ残りの末端が一般式(V)で表される構造を有し、一般式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子、 $m$ が0～4の数、 $R^4$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^5$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(3) その一つの末端が一般式(III)又は(IV)で表され、かつ残りの末端が一般式(VII)で表される構造を有し、一般式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子、 $m$ が0～4の数、 $R^4$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^5$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式(I)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(III)で表され、かつ残りの末端が一般式(VII)で表される構造を有し、一般式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子、 $m$ が0～4の数、 $R^4$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^5$ が炭素数1～20の二価の炭化水素基及び $R^6$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

【0037】該ポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。重

合の開始には、プレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。プレンステッド酸類としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、有機金属化合物としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。

【0038】ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、各種ペンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数1～20の飽和脂肪族アルコール、アリールアルコールなどの炭素数3～10の不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例えば酢酸；プロピオン酸； $n$ -酪酸；イソ酪酸； $n$ -吉草酸；イソ吉草酸；2-メチル酪酸；ピバル酸； $n$ -カプロン酸；2，2-ジメチル酪酸；2-メチル吉草酸；3-メチル吉草酸；4-メチル吉草酸；エナンチン酸；2-メチルカプロン酸；カプリル酸；2-エチルカプロン酸；2- $n$ -プロピル吉草酸； $n$ -ノナン酸；3，5，5-トリメチルカプロン酸；カプリル酸；ウンデカン酸などが挙げられる。また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0～100℃程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

【0039】一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエー

ーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなる。このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

【0040】一般式(IX)で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、 $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で開始することができ、通常は $-80 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で行うことができる。また、重合反応は反応開始後10秒から10時間程度で終了する。この重合反応における分子量の調節については、上記一般式(IX)で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記プレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常の分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(I)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

【0041】本発明における潤滑油に主成分として用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素/酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素/酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素/酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素/酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素/酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0042】さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素/酸素モル比より炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。本発明における潤滑油は、上記ポリビニルエーテル系化合物を主成分とするものである。冷媒と混合する前の潤滑油の動粘度は、 $40^{\circ}\text{C}$ で $2 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の範囲であり、特に $5 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{秒}$ が好ましい。また、このポリマーの平均分子量は、通常 $150 \sim 2000$ である。なお、上記動粘度範囲外のポリマーでも、他の動粘度のポリマーと混合することで、上記動粘度範囲内に粘度調整することも可能である。

【0043】本発明における潤滑油は、上記ポリビニルエーテル系化合物を単独で用いてもよく、また二種以上組み合わせて用いてもよい。更に、他の潤滑油、例えばエステル類、ポリアルキレングリコール、鉱油などと混合して用いることもできる。このポリビニルエーテル系化合物と他の潤滑油とを混合して用いる場合には、該ポリビニルエーテル系化合物は、混合潤滑油中に少なくとも50重量%含有するのが好ましい。また、本発明における潤滑油には、従来の潤滑油に使用されている各種添加剤、例えば耐荷重添加剤、塩素捕捉剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤などを所望に応じて添加することができる。上記耐荷重添加剤としては、モノスルフィド類、ポリスルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、チオスルフィネート類、硫化油脂、チオカーボネート類、チオフェン類、チアゾール類、メタンスルホン酸エステル類などの有機硫黄化合物系のもの、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類（トリクレジルホスフェートなど）などのリン酸エステル系のもの、亜リン酸モノエステル類、亜リン酸ジエステル類、亜リン酸トリエステル類などの亜リン酸エステル系のもの、チオリン酸トリエステル類などのチオリン酸エステル系のもの、高級脂肪酸、ヒドロキシアリール脂肪酸類、多価アルコールエステル類、アクリル酸エステル類などのエステル系のもの、塩素化炭化水素類、塩素化カルボン酸誘導体などの有機塩素系のもの、フッ素化脂肪族カルボン酸類、フッ素化エチレン樹脂、フッ素化アルキルポリシロキサン類、フッ素化黒鉛などの有機フッ素化系のもの、高級アルコールなどのアルコール系のもの、ナフテン酸塩類（ナフテン酸鉛など）、脂肪酸塩類（脂肪酸鉛など）、チオリン酸塩類（ジアルキルジチオリン酸亜鉛など）、チオカルバミン酸塩類、有機モリブデン化合物、有機スズ化合物、有機ゲルマニウム化合物、ホウ酸エステルなどの金属化合物系のものがある。

【0044】塩素捕捉剤としては、グリシジルエーテル

基含有化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル類、エポキシ化油脂、エポキシシクロアルキル基含有化合物などがある。酸化防止剤としては、フェノール類（2，6-ジターシャリーブチル-p-クレゾールなど）、芳香族アミン類（ $\alpha$ -ナフチルアミンなど）などがある。金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール誘導体などがある。消泡剤としては、シリコンオイル（ジメチルポリシロキサンなど）、ポリメタクリレート類などがある。清浄分散剤としてはスルホネート類、フェネート類、コハク酸イミド類などがある。粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ジエン水素化共重合体などがある。

【0045】本発明の冷凍装置及び冷媒圧縮機においては、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1，1，1，2-テトラフルオロエタン（R134a）、ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1，1，1-トリフルオロエタン（R143a）が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、R32とR125とR134aとの重量比23：25：52の混合物（以下、R407Cと称する。）、R32とR125との重量比50：50の混合物（以下、R410Aと称する。）、R32とR125との重量比45：55の混合物（以下、R410Bと称する。）、R125とR143aとR134aとの重量比44：52：4の混合物（以下、R404Aと称する。）、R125とR143aとの重量比50：50の混合物（以下、R507と称する。）などが挙げられる。

【0046】次に、本発明の冷凍装置は、圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）及び蒸発器、あるいは圧縮機、凝縮器、膨張機構、乾燥器及び蒸発器を必須とする構成からなる冷凍サイクルを有するとともに、潤滑油（冷凍機油）として前述したポリビニルエーテル系化合物を主成分として含有する温度40℃における動粘度が2～200mm<sup>2</sup>/秒の潤滑油を使用し、また冷媒としてハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒、好ましくはハイドロフルオロカーボン系冷媒が使用される。ここで乾燥器中には、細孔径3.5Å以下のゼオライトからなる乾燥剤を充填することが好ましい。また、このゼオライトとしては、天然ゼオライトや合成ゼオライトを挙げることができる。

【0047】本発明において、このような乾燥剤を用いれば、冷凍サイクル中の冷媒を吸収することなく、水分を効率よく除去できると同時に、乾燥剤自体の劣化による粉末化が抑制され、したがって粉末化によって生じる配管の閉塞や圧縮機摺動部への侵入による異常摩耗等の恐れがなくなり、冷凍装置を長期間にわたって安定的に運転することができる。さらに、本発明の冷媒圧縮機は、上記冷凍装置の冷凍サイクルを構成するものであって、圧縮機と電動機とが一つのカバーの中に覆われた内部高圧形あるいは内部低圧形の密閉式圧縮機である。

【0048】上記いずれの形式でも電動機（モーター）の固定子の巻線が、芯線（マグネットワイヤなど）をガラス転移温度130℃以上のエナメルで被覆したもの、あるいはエナメル線をガラス転移温度50℃以上のワニスで固定したものが好ましい。また、このエナメル被覆は、ポリエステルイミド、ポリイミド、ポリアミドあるいはポリアミドイミド等の単一層あるいは複合層が好ましい。特にガラス転移温度の低いものを下層に、ガラス転移温度の高いものを上層にして積層したエナメル被覆は、耐水性、耐軟化性、耐膨潤性にすぐれ、また機械的強度、剛性、絶縁性も高く、実用的にその利用価値は高い。また本発明の冷媒圧縮機において、モーター部分の電気絶縁材料である絶縁フィルムについては、ガラス転移温度60℃以上の結晶性プラスチックフィルムからなるものが好ましい。特にこの結晶性プラスチックフィルムにはオリゴマー含有量が5重量%以下のものが好適である。このようなガラス転移温度60℃以上の結晶性プラスチックとしては、例えばポリエーテルニトリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミドあるいはポリイミドを好適なものとして挙げることができる。なお、上記モーターの絶縁フィルムは、前述の結晶性プラスチックフィルム単一層からなるものでもよいが、またガラス転移温度の低いフィルム上に、ガラス転移温度の高いプラスチック層を被覆する複合フィルムとすることもできる。

【0049】本発明の冷媒圧縮機においては、圧縮機内部に防振用ゴム材を配設することができるが、その場合、防振用ゴム材はアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム（EPDM、EPM）、水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム（HNBR）、シリコンゴム及びフッ素ゴム（FKM）から選ばれたものが好適に用いられ、特にゴム膨潤率が10重量%以下のものが好ましい。更に、本発明の冷媒圧縮機においては、圧縮機内部に各種の有機材料（例えばリード線被覆材、結束糸、エナメル線、絶縁フィルムなど）を配設することができるが、その場合、該有機材料としては、その引張強度低下率が20%以下のものが好適に使用される。さらには、本発明の冷

媒圧縮機において、圧縮機内のガスケットの膨潤率が20%以下のものが好ましい。

【0050】次に、本発明の冷媒圧縮機的具体例としては、密閉型スクロール式圧縮機、密閉型スイング式圧縮機、密閉型往復式圧縮機、密閉型ロータリー式圧縮機などがある。ここで密閉型ロータリー式圧縮機の一例を添付図面に従って説明する。図1は、本発明の冷媒圧縮機の一例である密閉形ツインロータリー式圧縮機の一例の要部縦断面図であって、油溜めを兼ねた密閉容器であるケース1内に上段にモーター部（電動機部）、下段に圧縮機部とが収納されている。モーター部は、ステータ（固定子）2とモーターロータ（回転子）3とからなり、モーターロータ3には回転シャフト4が嵌着されている。またステータ2の巻線部5は、その芯線が通常はエナメル線で被覆され、さらにこのステータ2のコア部と巻線部の間には、電気絶縁フィルムが挿着されている。一方、圧縮機部は、上部圧縮室6と下部圧縮室7の二つの圧縮室からなる。この圧縮機では、圧縮した冷媒ガスを上下の圧縮室6、7から180度の位相差で交互に吐出する。圧縮室では、円筒状の回転ピストンが内部に嵌め込まれたクランクにより駆動され、シリンダ壁面の一点に接して偏心回転する。また、ブレードがばねで押し付けられ、先端が回転ピストンに常に接するよう往復運動を行う。ここで、回転ピストンが偏心回転すると、ブレードにより分けられた二つの空間の一方の容積が減少し、冷媒ガスが圧縮される。圧力が所定値に達すると軸受フランジ面に設けられた弁が開き、冷媒ガスは外部へ吐き出される。

#### 【0051】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0052】実施例1

ポリエチルビニルエーテルを用いて、動粘度、R134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定するとともに、有機材適合試験及びゴム膨潤試験を行った。得られた結果を第1表に示す。なお、各測定条件は次の通りである。

##### ①動粘度

JIS K2283-1983に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した。

##### ②相溶性

###### (a) R134a

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R134a）に対し、5重量%および10重量%となるように所定量の試料を耐圧ガラスアンプルに加え、これを真空配管およびR134aガス配管に接続した。アンプルを室温で真空脱気後、液体窒素で冷却して所定量のR134aを採取した。次いで、アンプルを封じ、恒温槽中で低温側の相溶性については室温から-60℃まで徐々に冷却す

ることで、一方、高温側の相溶性については室温から+80℃まで徐々に加熱することで相分離が始まる温度を測定した。低温側では相分離温度が低いほど、また高温側では相分離温度が高いほど好ましい。

###### (b) R32

ジフルオロメタン（R32）に対し、10重量%および20重量%となるように所定量の試料を耐圧ガラスアンプルに加え、これを真空配管およびR32ガス配管に接続した。アンプルを室温で真空脱気後、液体窒素で冷却して所定量のR32を採取した。次いで、アンプルを封じ、恒温槽中で低温側の相溶性については室温から徐々に冷却することで、一方、高温側の相溶性については室温から+40℃まで徐々に加熱することで相分離が始まる温度を測定した。低温側では相分離温度が低いほど、また高温側では相分離温度が高いほど好ましい。

#### 【0053】③体積固有抵抗

試料を、減圧下（0.3~0.8mmHg）100℃で1時間乾燥させた後、80℃の恒温槽中の体積固有抵抗測定用の液体セルに封入した。40分間80℃の恒温槽に保持した後、アドバンテスト社製R8340超絶縁計を用い、印加電圧250Vで測定した。

##### ④加水分解安定性

容量250ミリリットルの耐圧製ビンに試料75g、水25gおよび銅（13mm×50mm）を入れ、容器内を窒素雰囲気とした。回転式恒温槽中、温度102℃で192時間保持した。その後、試料油の外観、全酸価および銅片の状態を観察した。

##### ⑤有機材適合試験

容量250mlのオートクレーブに試料油50g、R410A20g及び各有機材を封入し、120℃で72時間保持した。なお、有機材としては、エナメル線（材質：ポリアミドイミド）および絶縁フィルム（材質：ポリエチレンテレフタレート）を用い、エナメル線については、テスト後の外観を目視観察し、絶縁フィルムについては、油量に対するオリゴマーの析出量を測定した。

##### ⑥ゴム膨潤試験

容量250mlのオートクレーブに試料油50g、R410A20g及びゴム材（リング：HNBR）を封入し、120℃で72時間保持した。テスト終了後、ゴムの重量変化率を測定した。

#### 【0054】実施例2~4

実施例1において、ポリエチルビニルエーテルの代わりに、ポリイソプロピルビニルエーテル（実施例2）、ポリメチルビニルエーテル（実施例3）あるいはポリエチルビニルエーテルポリイソプロピルビニルエーテル共重合体（エチルビニル：イソプロピルビニル=5：5）

（実施例4）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして動粘度、R134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定するとともに、有機材適合試験及びゴム膨潤試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

## 【0055】比較例1

市販パラフィン系鉱油（VG32）を用いて、実施例1と同様にして動粘度、R134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定するとともに、有機材適合試験及びゴム膨潤試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

## 【0056】比較例2

ポリプロピレングリコール（日本油脂（株）製；ユニルーブMB11）を用いて、実施例1と同様にして動粘度、R134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安\*10

\* 定性を測定するとともに、有機材適合試験及びゴム膨潤試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

## 【0057】比較例3

ヒンダードエステルを用いて、実施例1と同様にして動粘度、R134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定するとともに、有機材適合試験及びゴム膨潤試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

## 【0058】

## 【表1】

第1表-1

	動粘度 (mm <sup>2</sup> /秒)		R134aとの相溶性			
			低温側分離温度 (℃)		高温側分離温度 (℃)	
	40℃	100℃	5%	10%	5%	10%
実施例1	49.8	6.55	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例2	22.8	3.77	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例3	631.0	26.30	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例4	48.8	6.05	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
比較例1	37.7	4.6	溶解しない		溶解しない	
比較例2	56.1	10.8	-60.0 >	-60.0 >	55.5	51.5
比較例3	17.9	4.0	-60.0 >	-45.0	80.0 <	80.0 <

## 【0059】

## 【表2】

第1表-2

	80℃における 体積固有抵抗 (Ω・cm)	加水分解試験後		
		試料油		銅片
		外観	全酸価(mgKOH/g)	外観
実施例1	$3.9 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例2	$6.1 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例3	$1.3 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例4	$1.4 \times 10^{12}$	—	—	—
比較例1	$2.0 \times 10^{14}$	良好	0.5 >	良好
比較例2	$5.8 \times 10^6$	良好	0.5 >	良好
比較例3	$4.0 \times 10^{13}$	不良	2.5	不良

## 【0060】

## 【表3】

第1表-3

	有機材適合試験		膨潤試験
	エナメル線 [外観]	絶縁フィルム(ワカマ- 析出量)(重量%)	膨潤率 (wt%)
実施例1	良好	3	5
実施例2	良好	2	2
実施例3	良好	4	10
実施例4	良好	2	3
比較例1	良好	2	2
比較例2	クレシクあり	11	25
比較例3	変色あり	6	30

## 【0061】実施例5

40 ポリイソブチルビニルエーテルについて、動粘度、フロン134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性、吸湿性を測定するとともに、有機材適合試験及びゴム膨潤試験を行った。得られた結果を第2表に示す。なお、各測定条件は次のとおりである。

(1) 動粘度：実施例1と同様である。

(2) 相溶性試験

R134aに対し、所定量の試料を耐圧ガラスアンプルに加え、これを真空配管及びR134aガス配管に接続した。アンプルを室温で真空脱気後、液体窒素で冷却して所定量のR134aを採取した。次いで、アンプルを

封じ、恒温槽中で低温側の相溶性については、室温から-50℃まで徐々に冷却することで、一方、高温側の相溶性については、室温から+90℃まで徐々に加熱することで相分離が始まる温度を測定した。低温側では相分離温度が低いほど、また高温側では相分離温度が高いほど好ましい。R32, R125についても、R134aの場合と同様に測定した。なお、R32については、低温側だけを測定し、R125については、-50℃から+50℃の範囲を測定した。

【0062】(3) 体積固有抵抗：実施例1と同様である。

(4) 加水分解安定性：実施例1同様である。なお、試験油の試験前の全酸価は、すべて0.01mg KOH/gであった。

#### (5) 吸湿性試験

試験油20gをガラス製の50ccサンプルビンに入れ、湿度・温度を一定に制御したデシケーターに入れ、その重量変化を測定した。増加した重量が吸湿した水分に相当する。温度はデシケーターを恒温槽に入れることにより30℃に制御した。湿度はデシケーターの底に硫酸アンモニウム飽和水と硫酸アンモニウム粉末を入れることにより81%に制御した。

(6) 有機材適合試験：実施例1と同様である。

(7) ゴム膨潤試験：実施例1と同様である。

#### 【0063】実施例6～9

実施例5において、ポリイソブチルビニルエーテルの代わりに、ポリエチルビニルエーテルポリイソブチルビニルエーテル共重合体（エチルビニル：イソブチルビニル=4：6）（実施例6）、ポリエチルビニルエーテルポリイソブチルビニルエーテル共重合体（エチルビニル：イソブチルビニル=5：5）（実施例7）、ポリエチルビニルエーテルポリイソブチルビニルエーテル共重合体（エチルビニル：イソブチルビニル=7：3）（実施例8）あるいはポリエチルビニルエーテルポリイソブチルビニルエーテル共重合体（エチルビニル：イソブチルビニル=5：5（但し、実施例7より高分子量のもの））

（実施例9）を用いたこと以外は、実施例5と同様にして動粘度、R134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性、吸湿性を測定するとともに、有機材適合試験ゴム及び膨潤試験を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0064】

【表4】

\*

第2表-1

	動粘度 (mm <sup>2</sup> /秒)		80℃における 体積固有抵抗率 (Ω・cm)
	40℃	100℃	
実施例5	16.60	3.31	2.0×10 <sup>15</sup>
実施例6	26.58	4.33	1.5×10 <sup>14</sup>
実施例7	56.91	7.02	3.2×10 <sup>14</sup>
実施例8	63.14	7.65	3.7×10 <sup>10</sup>
実施例9	103.84	10.15	2.5×10 <sup>14</sup>

\* 【0065】

【表5】

第2表-2

試験油 wt%	R134aとの相溶性				
	低温側分離温度 (℃)				
	10	20	50	70	90
実施例5	90<	80	11	-40	-50>
実施例6	-19	-21	-50>	-	-50>
実施例7	4	1	-50>	-50>	-50>
実施例8	-40	-45	-50>	-	-50>
実施例9	32	24	-28	-	-50>

【0066】

【表6】

第2表-3

試験油 wt%	R134aとの相溶性			
	高温側分離温度 (℃)			
	10	20	50	70
実施例5	-	90<	90<	90<
実施例6	90<	90<	90<	90<
実施例7	90<	90<	90<	90<
実施例8	90<	90<	90<	90<
実施例9	65	79	90<	90<

【0067】

【表7】

第2表-4

試験油 wt%	R125との相溶性				
	低温側分離温度 (℃)				
	10	20	50	70	90
実施例6	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>
実施例7	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>
実施例8	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>

【0068】

【表8】



第2表-5

	R125との相溶性			
	高温側分離温度(℃)			
試料油 wt%	10	20	50	70
実施例6	50<	50<	50<	50<
実施例7	50<	50<	50<	50<
実施例8	50<	50<	50<	50<

【0069】

第2表-7

	吸湿性(水分wt%)				加水分解試験後		
	試験時間				試料油		銅片
	1hr	4hr	24hr	96hr	外観	全酸価(mgKOH/g)	外観
実施例5	0.0305	0.0430	0.1294	0.1418	良好	0.1>	良好
実施例6	0.0315	0.0830	0.2400	0.3439	良好	0.1>	良好
実施例7	0.0345	0.0500	0.2090	0.3230	良好	0.1>	良好
実施例8	0.0450	0.0650	0.3107	0.4497	良好	0.1>	良好
実施例9	0.0335	0.0495	0.2080	0.3030	良好	0.1>	良好

【0071】

【表11】

第2表-8

	有機材適合試験		影響試験
	エナメル線 [外観]	絶縁フィルム【溶剤 析出の有無】	膨潤率 (wt%)
実施例5	良好	2	3
実施例6	良好	2	3
実施例7	良好	2	3
実施例8	良好	2	3
実施例9	良好	2	3

【0072】

【発明の効果】本発明の冷凍装置は、高圧容器方式あるいは低圧容器方式の冷媒圧縮機を備えたものであって、潤滑油（冷凍機油）として、ポリビニルエーテル系化合物を主成分とするものを用いることにより、ハイドロフルオロカーボン系冷媒を始め、各種冷媒を使用することができ、特に、該ポリビニルエーテル系化合物は、環境汚染で問題となっているクロロフルオロカーボンの代\*

【表9】

第2表-6

	R32との相溶性				
	低温側分離温度(℃)				
試料油 wt%	10	20	50	70	90
実施例7	分離	分離	13	—	-45

【0070】

【表10】

\* 替となりうるハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が良好である上、潤滑性能に優れているので、本発明の冷凍装置においては、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系冷媒の使用が好ましい。本発明の冷凍装置は、性能及び効率に優れており、しかも長期間安定して運転することができる。

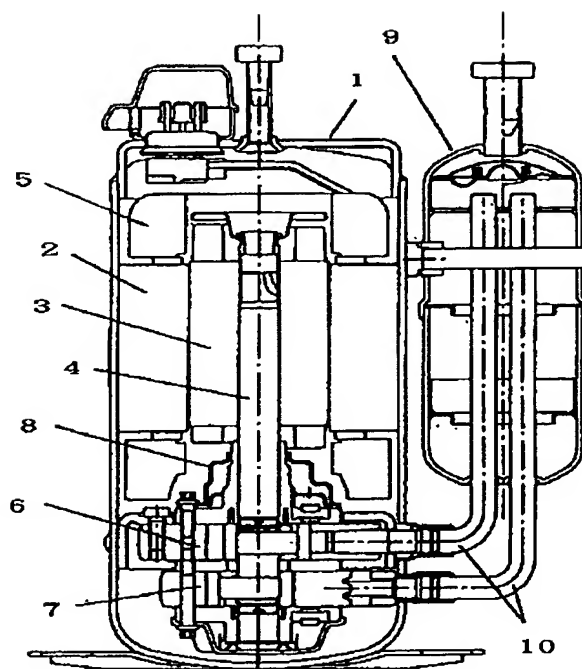
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の圧縮冷凍機の一例の要部縦断面図である。

【符号の説明】

- 1：ケース
- 2：ステータ
- 3：モーターローラ
- 4：回転シャフト
- 5：巻線部
- 6：上部圧縮室
- 7：下部圧縮室
- 8：マフラ
- 9：アキュムレータ
- 10：サクシオンパイプ

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 半田 豊和  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 金子 正人  
千葉県市原市姉崎海岸24番地4